

①⑨ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑪ **DE 32 12 510 A 1**

⑤① Int. Cl. 3:

**C07 C 119/048**

C 07 C 118/02

⑳ Aktenzeichen:  
㉔ Anmeldetag:  
㉕ Offenlegungstag:

P 32 12 510.0

3. 4. 82

11. 11. 82

③① Unionspriorität: ③② ③③ ③④

07.04.81 JP P51216-81

18.11.81 JP P183734-81

⑦⑦ Erfinder:

Yamamoto, Ryuichi; Takagi, Akinobu; Kataita, Masafumi;  
Obata, Kenji; Mori, Shigeki, Ohmura, Fukuoka, JP

⑦① Anmelder:

Mitsui Toatsu Chemicals, Inc., Tokyo, JP

⑦④ Vertreter:

Schüler, H., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 6000  
Frankfurt

⑤④ **Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von organischen Isocyanaten**

Beschrieben wird ein zweistufiges kontinuierliches Herstellungsverfahren für organische Isocyanate. Ein primäres Amin wird mit stöchiometrisch im Überschuß vorhandenem Phosgen bei einem Manometer- oder Überdruck von 10 kg/cm<sup>2</sup> (etwa 10 bar) oder niedriger und einer Temperatur von 60–100° C in einem inerten organischen Lösungsmittel umgesetzt. Dann wird die entstehende Reaktionsmischung auf einem Manometer- oder Überdruck von 10 kg/cm<sup>2</sup> (etwa 10 bar) oder niedriger und einer Temperatur von 120–160° C gehalten, bis die Reaktion fertiggestellt ist. (32 12 510)

DE 32 12 510 A 1

DE 32 12 510 A 1

Dr. rer. nat. Horst Schüler  
PATENTANWALT

6000 Frankfurt/Main 1, 02.04.1982  
Kaiserstrasse 41 Dr. HS/ki  
Telefon (0611) 235555  
Telex 04-16759 mapat d  
Postscheck-Konto: 282420-602 Frankfurt/M.  
Bankkonto: 225/0389  
Deutsche Bank AG, Frankfurt/M.

M / 2278

Anmelder: MITSUI TOATSU CHEMICALS, INCORPORATED  
No. 2-5, Kasumigaseki 3-chome,  
Chiyoda-ku,  
Tokyo, Japan

Patentansprüche

1.)

Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung eines organischen Isocyanats durch Umsetzen eines entsprechenden organischen primärenamins mit stöchiometrisch überschüssigem Phosgen in einem inerten organischen Lösungsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß

- (a) das organische primäre Amin in einem praktisch dispergierten Zustand mit Phosgen bei einem Manometer- oder Überdruck von 10 kg/cm<sup>2</sup> (etwa 10 bar) oder niedriger und bei einer Temperatur im Bereich von 60 bis 100°C in Kontakt gebracht wird, wodurch ein entsprechendes organisches Carbamylchlorid gebildet wird, das als Nebenprodukt angefallene Chlorwasserstoffsäuresalz von diesem Amin und Phosgen in das organische Carbamylchlorid umgewandelt wird und 30 bis 70% des so gebil-

deten organischen Carbamylchlorids, das in der Reaktionsmischung vorhanden ist, in das organische Isocyanat zersetzt werden; und

- (b) die entstehende Reaktionsmischung bei einem Manometer- oder Überdruck von  $10 \text{ kg/cm}^2$  (etwa 10 bar) oder niedriger und einer Temperatur im Bereich von  $120$  bis  $160^\circ\text{C}$  gehalten wird, wodurch das Chlorwasserstoffsäuresalz von diesem Amin und in der Reaktionsmischung vorhandenes Phosgen in das organische Carbamylchlorid umgewandelt werden und die Zersetzung dieses organischen Carbamylchlorids in das organische Isocyanat fertiggestellt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das organische primäre Amin praktisch dispergiert wird, indem das organische primäre Amin durch Dispersionsmittel in Phosgen in einer Menge von wenigstens  $1,5 \text{ Mol}$  pro jede Aminogruppe von jedem Mol dieses Amins eingeführt wird, und das Phosgen zusammen mit dem inerten organischen Lösungsmittel durch eine röhrenförmige Umlaufleitung zurückgeführt oder umlaufengelassen wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das organische primäre Amin praktisch dispergiert wird, indem das organische primäre Amin mit einer Durchflußrate von  $10$  bis  $30 \text{ m/sek}$  durch Dispersionsmittel in Phosgen in einer Menge von wenigstens  $1,5 \text{ Mol}$  pro jede Aminogruppe von jedem Mol dieses Amins eingeführt wird, wobei Phosgen zusammen mit dem inerten organischen Lösungsmittel in einem tankförmigen Reaktionsgefäß vorhanden ist.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion unter Druck in Stufe (b) in einer Umlaufleitung durchgeführt wird, die ein Heizrohr und eine Gas-Flüssigkeits-Trennanlage umfaßt.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Druck in Stufe (a) ein Manometer- oder Überdruck von 3 bis 7 kg/cm<sup>2</sup> (etwa 3 bis 7 bar) ist.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Druck in Stufe (b) ein Manometer- oder Überdruck von 3 bis 7 kg/cm<sup>2</sup> (etwa 3 bis 7 bar) ist.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das organische primäre Amin aus Tolylendiamin und Diaminodiphenylmethan ausgewählt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß Phosgen in Stufe (a) in einer Menge von 3,4 bis 8 Mol pro Mol des Amins zugeführt wird.
9. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß als inertes organisches Lösungsmittel o-Dichlorbenzol verwendet wird.
10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verweilzeit der Reaktionsmischung in Stufe (a) 30 bis 120 Minuten ist.

11. Verfahren nach Anspruch 1 , d a d u r c h  
g e k e n n z e i c h n e t , daß die Verweil-  
zeit der Reaktionsmischung in Stufe (b) 10 bis  
120 Minuten ist.
12. Verfahren nach Anspruch 1 , d a d u r c h  
g e k e n n z e i c h n e t , daß die Konzen-  
tration des organischen primären Amins in Stufe  
(a) 10 bis 30 Gew.-% in einer Dispersionszone  
von diesem Amin ist.
13. Verfahren nach Anspruch 1 , d a d u r c h  
g e k e n n z e i c h n e t , daß die Konzen-  
tration des organischen Isocyanats am Ende der  
Reaktion in Stufe (a) 10 bis 25 Gew.-% ist.
- 14.. Verfahren nach Anspruch 7 , d a d u r c h  
g e k e n n z e i c h n e t , daß die Reaktions-  
temperatur in Stufe (a) 70 bis 90°C ist.

3212510

03.04.82

Dr. rer. nat. Horst Schüler  
PATENTANWALT

-5-

6000 Frankfurt/Main 1, 02.04.1982  
Kaiserstrasse 41 Dr.HS/ki  
Telefon (0611) 235555  
Telex 04-16759 mapat d  
Postscheck-Konto: 2824 20-602 Frankfurt/M  
Bankkonto: 225/0389  
Deutsche Bank AG, Frankfurt/M.

M / 2278

Beanspruchte Prioritäten: 07.April 1981, Japan,  
Patentanmeldung No. 51216/1981

18.November 1981, Japan,  
Patentanmeldung No. 183734/1981

Anmelder : MITSUI TOATSU CHEMICALS, INCORPORATED  
No. 2-5, Kasumigaseki 3-chome,  
Chiyoda-ku,  
Tokyo, Japan

---

Verfahren zur  
kontinuierlichen Herstellung von organischen  
Isocyanaten.

---

Die Erfindung betrifft ein verbessertes Herstellungsverfahren für organische Isocyanate aus ihren entsprechenden organischen primären Aminen (hier im folgenden einfach als "Amine" bezeichnet) und Phosgen. Sie bezieht sich insbesondere auf ein kontinuierliches Herstellungsverfahren für organische Isocyanate in zwei Stufen, die beide unter Druck ablaufen, aus ihren entsprechenden Aminen und Phosgen.

Organische Isocyanate, speziell aromatische Polyisocyanate wie Tolylendiisocyanat (hier im folgenden einfach als

000482

- 2 - 6 -

"TDI" bezeichnet) und Diphenylmethandiisocyanat (hier im folgenden als "MDI" bezeichnet) wurden bisher in großen Mengen durch Phosgenierung ihrer entsprechenden primären Amine in einem inerten organischen Lösungsmittel wie o-Dichlorbenzol hergestellt. Es kann ein großer wirtschaftlicher Nutzen selbst aus einer kleinen ökonomischen Verbesserung erzielt werden, wenn diese Verbesserung bei der Herstellung eines Produktes eingeführt wird, das in großen Mengen hergestellt wird, wie es bei organischen Isocyanaten der Fall ist. Deshalb besitzt auch eine solche Verbesserung eine äußerst wichtige Bedeutung vom wirtschaftlichen Standpunkt aus.

Es ist eine Anzahl von Verfahren vorgeschlagen worden, um derartige Isocyanate durch Reaktionen zwischen ihren entsprechenden Aminen oder deren Salzen und Phosgen zu erhalten.

Viele dieser bekannten Verfahren sind jedoch von solchen Nachteilen begleitet, wie daß sie keine hohe Ausbeute über 90 % liefern können oder daß sie, selbst wenn solch eine hohe Ausbeute erreicht wird, erfordern, daß die Konzentrationen ihrer Reaktionsbestandteile auf einem sehr niedrigen Niveau gehalten werden müssen, oder daß sie extrem lange Reaktionszeiten erfordern. Deshalb fand man, daß sie für die Anwendung im industriellen Maßstab ungeeignet sind.

Bei vielen der bekannten Verfahren wird ein Reaktionsverfahren angewendet, bei dem im Falle von z.B. TDI flüssiges Phosgen oder eine inerte Lösungsmittellösung von Phosgen bei einer tiefen Temperatur unterhalb 30 bis 40°C mit einer inerten Lösungsmittellösung seines entsprechenden Amins so umgesetzt wird, daß ein Teil der Aminogruppen in Carbamylchlorid oder Aminhydrochlorid umgewandelt wird und die entstehende Reaktionsmischung dann auf 100 bis 180°C erhitzt wird, um sowohl Carbamylchlorid als auch nicht umgesetztes Aminhydrochlorid, wobei das letztere im Verlauf der Reaktion

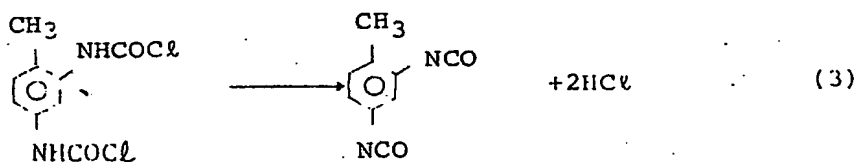
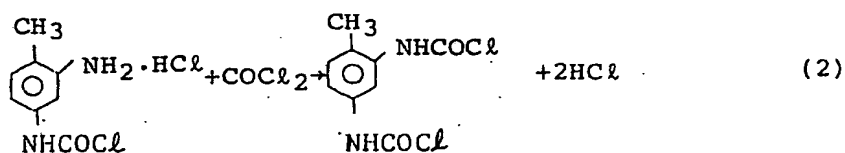
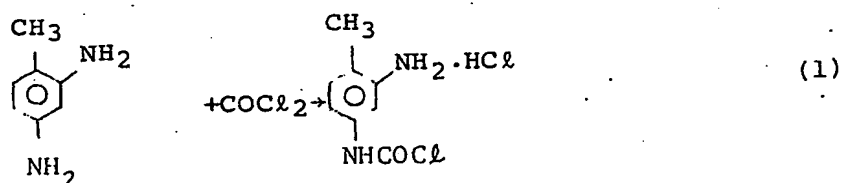
BAD ORIGINAL

03.04.82

- 8 = 7.

als Nebenprodukt angefallen ist, in Isocyanat umzuwandeln, indem Phosgen in die Reaktionsmischung eingeleitet wird.

Bei dem vorstehend beschriebenen Reaktionsverfahren kann die Reaktion in verschiedenen Reaktionsgefäßen durchgeführt werden, einschließlich in tankartigen Reaktionsgefäßen, turmartigen Reaktionsgefäßen und in Umlaufleitungen. Es ist auch vorgeschlagen worden, die Phosgenierung durch Verwendung jedes Amins und Phosgen in einem speziellen molaren Verhältnis durchzuführen oder die Phosgenierung in Anwesenheit eines speziellen Katalysators oder unter hohen Drücken durchzuführen.





- 4 - 8 -

In Gleichung (1) schreitet die Reaktion zwischen dem Amin und Phosgen selbst bei niedrigen Temperaturen sehr schnell fort. Im Verlauf der Reaktion wird ein Aminhydrochlorid als Nebenprodukt erzeugt. Die Bildung von Carbamylchlorid durch die Reaktion zwischen dem so gebildeten Aminchlorid und Phosgen - Gleichung (2) - ist relativ niedrig und kann kaum bei tiefen Temperaturen stattfinden. Dementsprechend wird sie üblicherweise so ausgeführt, daß die Reaktionsmischung, während Phosgen zugeführt wird, auf 100 bis 180°C erhitzt wird, um so nicht umgesetztes Aminhydrochlorid in das Isocyanat umzuwandeln und gleichzeitig das Carbamylchlorid in das Isocyanat gemäß Gleichung (3) zu zersetzen.

Hierbei beginnt Carbamylchlorid sich leichter zu zersetzen, wenn es erhitzt wird, und wird fast vollständig bei einer Temperatur von etwa 120°C oder höher zersetzt. Die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen nicht umgesetztem Aminhydrochlorid und Phosgen ist jedoch relativ niedrig. Wenn die Reaktionstemperatur erhöht wird, um diese letztere Reaktion zu beschleunigen, besteht die Neigung, daß das aus der Zersetzung von Carbamylchlorid herrührende Isocyanat mit dem Aminhydrochlorid reagiert, was zur Bildung einer unerwünschten Harnstoffverbindung führt. Die Harnstoffverbindung ihrerseits reagiert mit Phosgen oder unterliegt der Polykondensation mit dem Isocyanat, was zum Auftreten verschiedener komplexer Nebenreaktionen und der Bildung von teerartigen Substanzen als Nebenprodukten führt. Daher wurde die Verwendung einer höheren Reaktionstemperatur als ein Hauptgrund für eine erniedrigte Ausbeute angesehen.

Es wurde auch eine Vielzahl verbesserter Verfahren vorgeschlagen, um die Phosgenierung von Aminhydrochloriden bei Temperaturen, die so niedrig wie möglich sind, durchzuführen und Isocyanate mit einer guten Ausbeute zu erhalten. So wird beispielsweise in der Japanischen Patentveröffentlichung No. 14664/1964 ein Verfahren beschrieben, bei dem

03.04.81

3212510

- 5 - 9 -

eine Reaktion gemäß Gleichung (1) bei einer Temperatur in der Nähe von Raumtemperatur in einer ersten Stufe durchgeführt wird, das Reaktionsprodukt der ersten Stufe dann in einer zweiten Stufe vollständig gemäß Gleichung (2) in Carbamylchlorid umgewandelt wird, indem die Umwandlung bei 60 bis 80°C 4 bis 8 Stunden lang durchgeführt wird, und das Carbamylchlorid in einer dritten Stufe gemäß Gleichung (3) in Isocyanat zersetzt wird, um so das Isocyanat mit einer guten Ausbeute zu erhalten. Dieses Verfahren ist jedoch von einem industriellen Standpunkt für die Erzeugung von TDI oder MDI in großen Mengen nicht zufriedenstellend, da es eine sehr lange Reaktionszeit erfordert und die Konzentrationen der Reaktionsbestandteile nicht zu stark erhöht werden können und demzufolge ein Reaktionsgefäß mit einer sehr großen Kapazität notwendig ist.

Es kann auch in Betracht gezogen werden, die erste Stufe durch kontinuierliches Durchführen der Reaktion bei 60 bis 80°C im Hinblick auf die Vermeidung der oben angegebenen Nachteile ablaufen zu lassen. Wenn die Reaktionsbestandteile im Anfangsstadium der Reaktion nicht gut gemischt werden, wird die Entstehung von Nebenprodukten erhöht und Carbamylchlorid wird sich auf den Wänden des Reaktionsgefäßes absetzen, wie es in der Japanischen Patentoffenlegungsschrift No. 56635/1978 beschrieben ist. Darüber hinaus ist ein zusätzliches Reaktionsgefäß erforderlich, um ausreichende Verweilzeit zu erreichen, so daß die Reaktionsbestandteile vollständig in Carbamylchlorid umgewandelt werden können.

Als Veröffentlichungen zum Stand der Technik, in denen ein Verfahren beschrieben ist, mit dem eine Massenproduktion in einem Reaktionsgefäß mit relativ geringer Kapazität durchgeführt werden kann, können z.B. die Japanischen Patentveröffentlichungen No. 10774/1960, 17381/1965 und 6126/1976 genannt werden. Nach der Japanischen Patentver-

- 8 - 10 -

Öffentlichung No. 10774/1960 wird eine Isocyanat enthaltende Lösung entlang einer geschlossenen Schleife bei einer Carbamylchlorid-Zersetzungstemperatur oder höher umgepumpt und ein Amin wird in die so umgepumpte isocyanathaltige Lösung so eingebracht, daß bewirkt wird, daß das Amin mit dem Isocyanat sofort reagiert. Dann werden als Nebenprodukt angefallener Chlorwasserstoff (Hydrogenchlorid) und überschüssiges Phosgen unter niedrigem Druck an einem bestimmten Punkt entfernt, wodurch ein Teil der isocyanathaltigen Lösung zurückgewonnen wird. Dazu werden das Amin und Phosgen in einer kurzen Zeitdauer in einem Wirbel mit einer hohen Reynolds-Zahl in Kontakt gebracht, und das Amin kann sofort in sein entsprechendes Isocyanat umgewandelt werden. Mit diesem Verfahren wurden mäßige Ergebnisse erzielt, da organische Isocyanate mit einer relativ hohen Ausbeute kontinuierlich erzeugt werden können, wenn die Konzentrationen ihrer entsprechenden Amine relativ niedrig, d.h. im Bereich von 5 bis 10 %, gehalten werden. Es wird jedoch mehr Amin in unerwünschter Weise mit dem Isocyanat umgesetzt, neben der Reaktion zwischen dem Amin und Phosgen, wenn die Konzentration des Amins in der Reaktionsmischung höher wird, was zur Bildung von Nebenprodukten und nicht flüchtigen teerartigen Substanzen führt und eine niedrigere Ausbeute mit sich bringt. Daher ist das oben beschriebene Verfahren mit dem Nachteil behaftet, daß es keinen Einsatz von Aminen mit einer hohen Konzentration gestattet.

Nach der Japanischen Patentveröffentlichung No. 17381/1965 wird ein Amin katalytisch mit überschüssigem Phosgen umgesetzt, um ein entsprechendes Isocyanat und ein Zwischenprodukt zu bilden. Bevor die Vorstufenreaktion (100 bis 110°C) beendet worden ist, mit anderen Worten, nach Ablauf einer Zeit von einigen Sekunden bis zu 30 Minuten, wird die Reaktionsmischung in ein anderes Reaktionssystem übergeführt, das auf 150 bis 170°C gehalten wird, wo das Amin mit einer Mischung aus Phosgen und Chlorwasserstoff-

- 7 - M -

säure in Kontakt gebracht wird, während die Konzentration an Chlorwasserstoffsäure in der Mischung höher als die in einer Reaktionsmischung gehalten wird, die durch die vollständige Reaktion zwischen dem Phosgen und Amin, das in das erste Reaktionssystem eingeführt wird, gebildet wird. In der vorstehend angegebenen Veröffentlichung wird speziell beschrieben, daß es besonders wichtig für die Verbesserung der Ausbeute eines jeden Isocyanats ist, die Verweilzeit der Reaktionsmischung in dem ersten Reaktionssystem zu steuern und das Verhältnis von Phosgen zu Chlorwasserstoffsäure innerhalb eines vorherbestimmten Bereiches in dem zweiten Reaktionssystem einzustellen. Es wurde nicht gefunden, daß das vorstehend beschriebene Verfahren voll zufriedenstellend ist, da es zu kompliziert ist, um es auf einen industriellen Maßstab anzuwenden, und weil es nicht gestattet, die Reaktionsbestandteile in hohen Konzentrationen einzusetzen.

Nach der Japanischen Patentveröffentlichung No. 6126/1976 werden Phosgen und ein Amin bei einer Temperatur von 40 bis 120°C und einem Manometerdruck oder Überdruck von 10 bis 50 kg/cm<sup>2</sup> umgesetzt und das Carbamylchlorid in der so gebildeten Reaktionsmischung wird dann bei einer Temperatur von 120 bis 180°C und bei einem Manometerdruck oder Überdruck von 15 kg/cm<sup>2</sup> erhitzt, um kontinuierlich ein organisches Isocyanat herzustellen. In einer anderen Ausführungsform des dort beschriebenen Verfahrens wird die Reaktion zwischen Phosgen und einem Amin durchgeführt, während eine Reaktionsmischung durch eine rohrförmige Leitung zirkulieren gelassen wird, die wenigstens eine Gas-Flüssigkeits-Trenneinrichtung enthält. Die nachfolgende Heizstufe für das entstehende Carbamylchlorid wird unter Druck in einer Destillationskolonne durchgeführt. In der Destillationskolonne findet die Zersetzung von Carbamylchlorid in ein Isocyanat und die Verdampfung von Chlorwasserstoffsäure und Phosgen statt. Eine verdünnte Isocyanatmischung, die Phosgen

enthält und von einem Bodenteil aus der Destillationskolonne abgezogen wird, wird der Destillation unter atmosphärischem Druck oder einem leicht erhöhten Druck unterworfen, wodurch eine Isocyanat enthaltende Lösung abgetrennt wird. Wie herkömmlicherweise bekannt ist, kann die Löslichkeit von Phosgen in der Reaktionsmischung auf ein wesentliches Maß erhöht werden, wenn die Reaktion unter hohen Drücken wie 10 bis 50 Atmosphären durchgeführt wird. Solch eine erhöhte Löslichkeit von Phosgen dient dazu, die Geschwindigkeit der Herstellungsreaktion von Carbamylchlorid zu beschleunigen, und gestattet, daß ein Isocyanat mit einer guten Ausbeute erhalten wird, auch wenn die Reaktionsbestandteile in hohen Konzentrationen vorhanden sind. Wenn die Zersetzung in Carbamylchlorid in der zweiten Stufe bei einem hohen Druck durchgeführt wird, kann die Kondensation von nicht umgesetztem Phosgen leicht durchgeführt werden, was die Wirkung mit sich bringt, daß das Problem der Abtrennung von Chlorwasserstoffsäure erleichtert werden kann. Es ist jedoch von einem industriellen Standpunkt aus sehr gefährlich, eine Reaktionsflüssigkeit zu handhaben, die überschüssiges Phosgen unter hohen Drücken enthält. Es müssen spezielle Vorkehrungen in Bezug auf die Sicherheit getroffen werden.

Carbamylchlorid besitzt eine niedrige Löslichkeit gegenüber Lösungsmitteln. Wenn eine Aufschlammung mit solch einer hohen Konzentration durch eine rohrförmige Leitung unter hohen Drücken umgepumpt wird, erhöht sich der Grad ihrer Korrosivität gegen metallische Materialien beträchtlich und üblicherweise verwendeter rostfreier Stahl kann nicht verwendet werden, was zu einem wesentlichen Anstieg der Kosten der Anlage und Einrichtungen führt, was beispielsweise auf das Erfordernis der Verwendung teurer Materialien zurückzuführen ist.

00048

3212510

- 2 - 13 -

Weiterhin wird durch die Verwendung der Reaktionsbestandteile in hohen Konzentrationen nicht nur der Anteil an teerartigen Nebenproduktsubstanzen erhöht, sondern auch die Viskosität der Carbamylchlorid-Aufschlammung bis zu einem merklichen Ausmaß erhöht, was zum Auftreten von Verstopfung der röhrenförmigen Leitungen führt und das Umpumpen oder Zirkulieren lassen der Reaktionsflüssigkeit schwierig macht. Wenn andererseits ein hoher Druck nur in einer einzigen Stufe angewendet wird, wie es für das Verfahren in der Japanischen Patentveröffentlichung No. 6126/1976 beschrieben ist, ist eine ausreichend lange Verweilzeit erforderlich, um die Reaktion in dem ersten Verfahrensschritt fertigzustellen, weil dann, wenn die Umwandlung des im Verlauf der Reaktion gebildeten Aminhydrochlorids zu Carbamylchlorid nicht vollständig beendet ist, die Zersetzungsreaktion von Carbamylchlorid als eine zweite Stufe in einer Destillationskolonne durch das Verstopfen der Kolonne aufgrund des verbleibenden Aminhydrochlorids behindert wird und die Ausbeute des Isocyanats gesenkt wird.

Eine Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zu schaffen, mit dem ein Isocyanat aus seinem entsprechenden Amin und Phosgen kontinuierlich mit einer hohen Ausbeute hergestellt werden kann.

Es ist auch Aufgabe der Erfindung, ein kontinuierliches Herstellungsverfahren für ein Isocyanat aus seinem entsprechenden Amin und Phosgen zu schaffen, bei dem die Bildung von Nebenprodukten unterdrückt ist.

Es ist schließlich Aufgabe der Erfindung, ein kontinuierliches Herstellungsverfahren für ein Isocyanat aus seinem entsprechenden Amin und Phosgen zu schaffen, das sicher durchgeführt werden kann, obgleich es trotzdem gut betreibbar ist, selbst wenn die Reaktionsbestandteile in hohen Konzentrationen verwendet werden.

- 10 14 -

Diese Aufgaben werden durch ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von organischen Isocyanaten gemäß der Erfindung gelöst.

Das erfindungsgemäße Verfahren zum kontinuierlichen Herstellen eines organischen Isocyanats durch Umsetzen eines entsprechenden organischen primären Amins mit stöchiometrisch überschüssigem Phosgen in einem inerten organischen Lösungsmittel wird dadurch verbessert, daß es die folgenden Verfahrensschritte umfaßt:

- (a) Das organische primäre Amin wird in einem im wesentlichen dispergierten Zustand bei einem Manometer- oder Überdruck von  $10 \text{ kg/cm}^2$  (etwa 10 bar) oder niedriger und einer Temperatur im Bereich von 60 bis  $100^\circ\text{C}$  mit Phosgen in Kontakt gebracht, um dadurch ein entsprechendes organisches Carbamylchlorid zu bilden, das als Nebenprodukt erzeugte Chlorwasserstoffsäuresalz von diesem Amin und Phosgen wird in das organische Carbamylchlorid umgewandelt und 30 bis 70 % des so gebildeten organischen Carbamylchlorids, das in der Reaktionsmischung vorhanden ist, wird in das organische Isocyanat zersetzt; und
- (b) die entstehende Reaktionsmischung wird bei einem Manometer- oder Überdruck von  $10 \text{ kg/cm}^2$  (etwa 10 bar) oder niedriger und einer Temperatur im Bereich von 120 bis  $160^\circ\text{C}$  gehalten, um dadurch das Chlorwasserstoffsäuresalz von diesem Amin und Phosgen, das in der Reaktionsmischung vorhanden ist, in das organische Carbamylchlorid umzuwandeln und die Zersetzung von diesem organischen Carbamylchlorid in das organische Isocyanat vollständig durchzuführen.

In dem vorstehend beschriebenen Verfahren kann die erste Stufe, d.h. Stufe (a), entweder in einer röhrenförmigen Umlaufleitung oder in einem tankförmigen Reaktionsgefäß durchgeführt werden.

Im folgenden wird die Erfindung unter Bezugnahme auf die beigefügten Zeichnungen näher beschrieben.

In den Zeichnungen zeigen:

- Figur 1 eine Kurvendarstellung der Beziehung zwischen der Temperatur und der Löslichkeit von Phosgen in einer Reaktionsflüssigkeitsphase (eine 20 Gew.-%-Lösung von TDI (TDI plus Carbamylchlorid als TDI) in o-Dichlorbenzol-Lösungsmittel) bei verschiedenen Drücken;
- Figur 2 den Kurvenverlauf der Änderungen der Gleichgewichtskonzentration jeweils von TDI und Carbamylchlorid in einer Reaktionsflüssigkeit bei verschiedenen Temperaturen, wenn die Reaktionsflüssigkeit 20 Gew.-% TDI (TDI plus Carbamylchlorid als TDI) enthält und bei einem Manometer- oder Überdruck von  $5 \text{ kg/cm}^2$  (etwa 5 bar) gehalten wird;
- Figur 3 ein Fließdiagramm, das eine Ausführungsform der Erfindung darstellt, bei der eine röhrenförmige Umlaufleitung verwendet wird, und
- Figur 4 ein Fließdiagramm, das eine andere Ausführungsform der Erfindung zeigt, bei der ein tankförmiges Reaktionsgefäß verwendet wird.

Wie aus Figur 1 ersichtlich ist, wird die Löslichkeit von Phosgen durch einen geringen Grad der Druckerhöhung in der Größenordnung eines Manometer- oder Überdrucks von  $5 \text{ kg/cm}^2$  (etwa 5 bar) ganz merklich erhöht, wenn die Temperatur von 60 bis  $100^\circ\text{C}$  reicht. Es ist auch aus Figur 2 ersichtlich, daß das Zersetzungsgleichgewicht von Carbamylchlorid in TDI innerhalb eines Bereiches von 30 bis 70 % gehalten werden kann, indem die Reaktionstemperatur innerhalb eines Bereiches von 60 bis  $100^\circ\text{C}$  gehalten wird. Somit ist es zum Unter-



schied von dem Durchführen der Reaktion bei einer tiefen Temperatur unterhalb  $50^{\circ}\text{C}$  unter erhöhten Druckbedingungen ganz unwahrscheinlich, daß die Viskosität der Reaktionsflüssigkeit \_\_\_\_\_ aufgrund der Anwesenheit von Carbamylchlorid in einer hohen Konzentration sehr hoch wird, und ist sehr wahrscheinlich, daß das Amin nicht länger in einem Reaktionstank wirksam dispergiert werden kann. Es ist auch möglich, die Bildung von Nebenprodukten aufgrund der Anwendung von erhöhten Druckbedingungen zu unterdrücken, und zwar auch in einer hochkonzentrierten Reaktionsflüssigkeit, indem die Reaktionstemperatur unterhalb  $100^{\circ}\text{C}$  gehalten und so die Zersetzungsrate von Carbamylchlorid bei 30% oder höher gehalten wird. Es ist auch aus experimentellen Ergebnissen gefunden worden, daß die Wirkung des Drucks auf die Anteile von Carbamylchlorid und Isocyanat in einer Reaktionsflüssigkeit der Reaktion der ersten Stufe nicht so groß ist wie der der Temperatur, wenn der Druck unterhalb  $10\text{ kg/cm}^2$  (etwa 10 bar) liegt. Darüber hinaus wurde gefunden, daß ein geeigneter Druck aus Manometer- oder Überdrücken unterhalb  $10\text{ kg/cm}^2$  (etwa 10 bar) in Abhängigkeit von der Konzentration des zuzuführenden Amins, der Menge der Reaktionsflüssigkeit, die durch die Umlaufleitung zirkuliert, der Dispersionsgeschwindigkeit des Amins, der Verweilzeit der Reaktionsflüssigkeit in dem Reaktionssystem usw. ausgewählt werden kann.

Die vorliegende Erfindung wurde auf der Grundlage der Auswertung derartiger grundsätzlicher Fakten fertiggestellt. Gemäß der Erfindung werden die Konzentrationen von Carbamylchlorid und Isocyanat durch geeignete Auswahl der Temperatur und des Druckes in der genannten ersten Stufe gesteuert, und die Konzentration von Isocyanat in der Reaktionsflüssigkeit kann auf etwa der Hälfte des Niveaus derjenigen in

00.00.00

- 13 - 17 -

einer Isocyanat enthaltenden Lösung, die in der zweiten Stufe abgezogen werden soll, gehalten werden. Demzufolge wird die Chance der Reaktion zwischen dem Isocyanat und dem Ausgangsamin kleiner, wodurch die Bildung von Nebenprodukten unterdrückt wird und die Gewinnung des Isocyanats mit einer hohen Ausbeute möglich wird, auch wenn die Reaktionsbestandteile in hohen Konzentrationen vorhanden sind.

Das organische primäre Amin, das bei dem Verfahren gemäß der Erfindung brauchbar ist, kann aus einem breiten Bereich unbegrenzter organischer primärer Amine ausgewählt werden. Beispiele für organische primäre Amine umfassen: aromatische Amine wie Anilin, Toluidin, 2,4-Tolylendiamin, 2,6-Tolylendiamin, 4,4'-Diaminodiphenylmethan, Diphenylätherdiamin, Chloranilin, 3,4-Dichloranilin, Tris(aminoaryl)thiophosphate und Tris(aminoaryl)phosphate; aliphatische Monoamine wie Propylamin, Butylamin und Hexylamin; und aliphatische Diamine wie Hexamethyldiamin.

Das Verfahren dieser Erfindung ist jedoch insbesondere geeignet, um TDI oder MDI aus Tolylendiamin (hier im folgenden als "TDA" bezeichnet) oder Diaminodiphenylmethan (hier im folgenden als "MDA" bezeichnet) und Phosgen herzustellen.

Das inerte organische Lösungsmittel, das in dieser Erfindung verwendet werden kann, kann in starkem Maße variieren. Spezifische Beispiele für das organische Lösungsmittel umfassen Toluol, Benzol, Monochlorbenzol und o-Dichlorbenzol. Es wird insbesondere o-Dichlorbenzol bevorzugt.

In der ersten Stufe kann Phosgen vorzugsweise in einer Menge von wenigstens 50% im Überschuß des stöchiometrisch Erforderlichen für ein Ausgangsamin verwendet werden, mit anderen Worten wenigstens 1,5 Mol pro jeder  $\text{NH}_2$ -Gruppe von

000482

- 14 - 18 -

jedem Mol des Ausgangsamins und insbesondere 70 bis 150% im Überschuß.

Die erste Stufe des Verfahrens gemäß der Erfindung kann durchgeführt werden, wie oben beschrieben wurde, entweder in einer Umlaufleitung oder in einem tankförmigen Reaktionsgefäß. Es werden nachfolgend zwei Ausführungsformen dieser Erfindung beschrieben, von denen die eine in einer Umlaufleitung und die andere in einem Reaktionsgefäß durchgeführt werden.

Zuerst einmal soll ein Verfahren, bei dem eine Umlaufleitung verwendet wird, beschrieben werden, wobei als ein Beispiel ein Fall der Erzeugung von TDI oder MDI aus TDA oder MDA genommen wird, während o-Dichlorbenzol als ein Lösungsmittel verwendet wird.

Bei diesem Verfahren wird das molare Verhältnis von Phosgen zu dem Amin in einem Amin-Dispersionsabschnitt der ersten Stufe vorzugsweise, wie oben bereits beschrieben wurde, auf solch eine Weise eingestellt, daß Phosgen in einem chemischen Äquivalent von wenigstens 50% im Überschuß vorhanden ist, nämlich in einer Menge von wenigstens 1,5 Mol pro jede  $\text{NH}_2$ -Gruppe von jedem Mol des Amin, und insbesondere 70% im Überschuß. Der Druck in der geschlossenen Schleife (der Umlaufleitung) liegt unterhalb 10 Atmosphären oder ist vorzugsweise 3 bis 7 Atmosphären. Dieser Druck kann erhalten werden, indem eine Aufschlammung, die Phosgen und ein Carbanylechlorid enthält und durch die Schleife umlaufen gelassen wird, unter Verwendung einer Pumpe unter Druck gesetzt und umgepumpt wird. Der angegebene Druck kann ganz allgemein leicht an einer Ausgangsöffnung für die als Nebenprodukt angefallene Chlorwasserstoffsäure (Abgas), die zusammen mit dem Lösungsmittel und Phosgen vorhanden ist, eingestellt werden. Da das Verfahren bei einer niedrigen Tempe-

COPY

ratur und einem erhöhten Druck durchgeführt wird, wird der größte Teil des Phosgens wieder zurückgeführt und das tatsächliche molare Verhältnis von Phosgen zu dem chemischen Äquivalent des Amins wird praktisch ein Wert, der viel größer als das oben beschriebene molare Verhältnis ist.

Das Hauptmerkmal des oben beschriebenen Verfahrens liegt darin, daß das Verfahren ausgeführt werden kann, ohne daß die Ausbeute an Isocyanat in nachteiliger Weise beeinflusst wird, auch wenn die Konzentration jedes Reaktionsbestandteils in dem Amin-Dispersionsabschnitt der ersten Stufe viel höher ist als diejenige, die in herkömmlichen Verfahren angewendet wird. Die Konzentration des Amins kann beispielsweise bis zu 50 Gew.-% erhöht werden. Andererseits kann die Konzentration des Isocyanats am Ende der Reaktion bis zu 30 Gew.-% erhöht werden. Im Hinblick auf die Ausbeute des Isocyanats wird es im allgemeinen bevorzugt, das Verfahren durch Steuern der Konzentration des Amins innerhalb 10 bis 30 Gew.-% und derjenigen des Isocyanats am Ende der Reaktion innerhalb 10 bis 25 Gew.-% durchzuführen.

Die Reaktionstemperatur in dem Amin-Dispersionsabschnitt kann von 60 bis 100°C reichen. Sie ist eher niedriger als die optimalen Reaktionstemperaturen bei herkömmlichen Verfahren. Die Reaktionsflüssigkeit wird in einer Aufschlämungsform erhalten, die das Carbamylchlorid und Isocyanat enthält. Es wird eine Reaktionstemperatur von 70 bis 90°C insbesondere dann bevorzugt, wenn TDA oder MDA verwendet werden. Der Reaktionsdruck liegt unterhalb eines Manometer- oder Überdrucks von 10 kg/cm<sup>2</sup> (etwa 10 bar) und ist vorzugsweise ein Manometer- oder Überdruck von 3 bis 7 kg/cm<sup>2</sup> (etwa 3 bis 7 bar). Wenn die Konzentration der Reaktionsbestandteile auf mehr als 15 Gew.-% ansteigt, kann die Ausbeute durch Unterdrucksetzen des Phosgens stark verbessert werden. Eine zufriedenstellende Ausbeute kann erhalten werden, wenn Phosgen auf einen Druck von 5 Atmosphären oder so

Ähnlich gebracht wird. Die Ausbeute bleibt fast auf dem gleichen Niveau, auch wenn Phosgen auf einen Druck bis zu 10 Atmosphären oder höher gebracht wird. Solch ein hoher Druck ist ziemlich unerwünscht vom Standpunkt der Sicherheit aus, wenn mit Phosgenüberschuß gearbeitet wird.

Die Reaktion in der zweiten Stufe kann durch Rühren der Reaktionsbestandteile in einem tankförmigen Reaktionsgefäß oder durch Umpumpen der Reaktionsbestandteile in ein tankförmiges Reaktionsgefäß und darin bewirktes Rühren durchgeführt werden. Die Notwendigkeit des Rührens ist nicht so hoch wie in der ersten Stufe. Es ist ausreichend, die Reaktionsflüssigkeit nur durch eine Pumpe umlaufen zu lassen. Die Reaktionstemperatur in der zweiten Stufe reicht von 120 bis 160°C, während der Druck ein Manometer- oder Überdruck von 10 kg/cm<sup>2</sup> (etwa 10 bar) oder niedriger ist. Der Druck beeinflusst die Ausbeute an dem Isocyanat nicht so viel wie in der ersten Stufe.

Berücksichtigt man die Tatsache, daß die Abgase der ersten und zweiten Stufe miteinander kombiniert oder zusammengeführt werden und überschüssiges Phosgen rückgewonnen und zurückgeführt wird, so kann der Druck in der zweiten Stufe auf dem gleichen Niveau wie der Druck in der ersten Stufe sein oder kann etwas niedriger als der letztere Druck sein. Der Druck der zweiten Stufe kann aufgebaut werden, indem frisches Phosgen eingeführt wird, oder er kann ausreichend erreicht werden, indem in der Reaktionsflüssigkeit gelöstes Phosgen in die zweite Stufe von der ersten Stufe eingeführt wird.

Die Verweilzeit jeweils in dem ersten und in dem zweiten Reaktionssystem gemäß dieser Erfindung hängt merklich von der jeweils darin verwendeten Temperatur ab. Eine Verweilzeit von 30 bis 120 Minuten ist in der ersten Stufe ausrei-

00-04-82

- 21 - 21

chend für einen Temperaturbereich von 60 bis 100°C. Es ist unnötig, die Reaktion in der ersten Stufe fertig zu stellen. Als Verweilzeit in der Reaktion der zweiten Stufe ist eine ausreichende Zeitdauer erforderlich, um die vollständige Umwandlung des in der ersten Stufe gebildeten Nebenproduktes, d.h. des Aminhydrochlorids in sein entsprechendes Isocyanat, zu gewährleisten. Die Reaktion der zweiten Stufe wird im allgemeinen bei einer Temperatur im Bereich von 120 bis 160°C über etwa 10 bis 120 Minuten durchgeführt. Hier kann frisches Phosgen eingeführt werden, wenn es nötig ist.

Nach dem oben beschriebenen Verfahren ist es möglich, das molare Verhältnis von Phosgen zu dem chemischen Äquivalent desamins merklich zu erhöhen, was auf die erhöhte Löslichkeit von Phosgen und die Rückzirkulation der Reaktionsflüssigkeit zurückzuführen ist, und die Möglichkeit der Reaktion zwischen Phosgen und dem Amin kann so erhöht werden, indem die Reaktion der ersten Stufe in einer röhrenförmigen Umlauf- oder Rückführungsleitung bei einer Temperatur und einem Druck durchgeführt wird, wie sie vorstehend spezieller angegeben wurden. Da es auch möglich ist, die Möglichkeit der Reaktion zwischen dem Amin und Isocyanat zu minimalisieren, indem 30 bis 70% des entstehenden Carbamylchlorids der Zersetzung unterworfen werden und die Konzentration des Isocyanats unterhalb seiner tatsächlichen Konzentration nach der Fertigstellung der Reaktion gehalten wird, kann das Isocyanat mit einer hohen Ausbeute gewonnen werden und das Carbamylchlorid in einer relativ niedrigen Konzentration in der Reaktionsflüssigkeit gehalten werden, wodurch die Viskosität der Reaktionsflüssigkeit niedrig gehalten wird und leichtes und wirksames Umpumpen der Reaktionsflüssigkeit durch die Umlaufleitung ermöglicht wird.

Als nächstes soll die zweite Ausführungsform der Erfindung beschrieben werden, bei der ein tankförmiges Reaktionsgefäß verwendet wird, wobei als Beispiel ein Fall der Herstellung von TDI oder MDI aus TDA oder MDA unter Verwendung von o-Dichlorbenzol genommen wird.

In dieser Ausführungsform muß das molare Verhältnis von Phosgen, das in das tankförmige Reaktionsgefäß in der ersten Stufe eingeführt wird, zu dem Amin so sein, daß Phosgen in einem chemischen Äquivalent von wenigstens 50% Überschuss vorhanden ist, und zwar in einer Menge von wenigstens 1,5 Mol pro jeder  $\text{NH}_2$ -Gruppe jedes Mols des Amins und vorzugsweise im Überschuß von 70% bis 300%. Der Druck in dem Reaktionsgefäß liegt unterhalb  $10 \text{ kg/cm}^2 \text{G}$  ( $10 \text{ kg/cm}^2$  Überdruck oder etwa 10 bar Überdruck) und ist vorzugsweise 3 bis  $7 \text{ kg/cm}^2 \text{G}$  (3 bis  $7 \text{ kg/cm}^2$  Überdruck oder etwa 3 bis 7 bar Überdruck). Der Reaktionsdruck kann leicht an einer Ausgangsöffnung für das Nebenprodukt, Chlorwasserstoff (Abgas), der im allgemeinen zusammen mit dem Lösungsmittel und Phosgen vorhanden ist, eingestellt werden. Da die Reaktion der ersten Stufe bei einer relativ niedrigen Temperatur und bei einem erhöhten Druck durchgeführt wird, wird der größte Teil des Phosgens zurückgeführt und das tatsächliche molare Verhältnis von Phosgen zu dem chemischen Äquivalent des Amins wird wesentlich größer als das oben angegebene molare Verhältnis.

Das Hauptmerkmal der zweiten Ausführungsform der Erfindung ist, daß die Reaktion ohne schädliche Beeinträchtigung der Ausbeute des Isocyanats selbst dann durchgeführt werden kann, wenn die Konzentration des Amins in der ersten Stufe beträchtlich hoch ist. So kann beispielsweise die Amin-Konzentration bis zu 50 Gew.-% erhöht werden. Es ist möglich, die Konzentration des Isocyanats bis zu 30 Gew.-%

00.04.80

- 19 - 23 -

am Ende der Reaktion zu erhöhen. Im Hinblick auf die Ausbeute des Isocyanats wird es üblicherweise bevorzugt, die Konzentration des Amins auf 10 bis 30 Gew.-% oder vorzugsweise auf 10 bis 25 Gew.-% und die Konzentration des Isocyanats am Ende der Reaktion auf 10 bis 25 Gew.-% zu steuern.

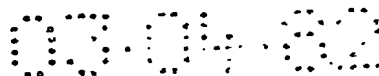
In dem Reaktionsgefäß reicht die Reaktionstemperatur von 60 bis 100°C. Die Reaktionsflüssigkeit wird in Form einer Aufschlämmung erhalten, die das Carbamylchlorid und Isocyanat enthält. Wenn TDA oder MDA verwendet wird, wird eine Reaktionstemperatur von 70 bis 90°C besonders bevorzugt. Als ein Reaktionsdruck wird ein Manometer- oder Überdruck von 10 kg/cm<sup>2</sup> (etwa 10 bar) oder tiefer und vorzugsweise 3 bis 7 kg/cm<sup>2</sup> (etwa 3 bis 7 bar) verwendet. Wenn die Konzentration von Reaktionsbestandteilen über 15 Gew.-% steigt, kann die Ausbeute stark verbessert werden, indem Phosgen unter Druck gesetzt wird. Eine zufriedenstellende Ausbeute kann erhalten werden, wenn Phosgen auf Drücke von etwa 5 Atmosphären oder so ähnlich gebracht wird. Die Ausbeute verbleibt fast auf dem gleichen Niveau, selbst wenn der Druck des Phosgens auf 10 Atmosphären oder höher gebracht wird. Ein derartig hoher Druck ist jedoch vom Standpunkt der Sicherheit aus weitgehend unerwünscht, wenn mit Phosgenüberschuß gearbeitet werden soll.

Bei dem Verfahren gemäß der zweiten Ausführungsform der Erfindung wird die Phosgenierungsreaktion der ersten Stufe unter den vorstehend beschriebenen Reaktionsbedingungen in einem druckbeständigen Reaktionsgefäß, das mit einem Rührwerk und einem Heizmantel ausgestattet ist, durchgeführt. Hierbei wird die Dispersionsgeschwindigkeit der aminhaltigen Lösung, die durch die das Amin dispergierende Leitung geschickt wird, auf 10 bis 30 m/sek. gehalten. Wenn die Amin-dispersionsgeschwindigkeit niedriger als die untere Grenze ist, werden mehr Nebenprodukte, d.h. teerartige nicht flüch-



tige Rückstände, auftreten, selbst wenn die Reaktionstemperatur auf irgendeine Weise gesteuert wird. Es ist jedoch nicht notwendig, die Dispersionsgeschwindigkeit des Amins schneller als 30 m/sek zu machen, indem ein spezielles Dispersionsrohr verwendet wird oder ein spezieller Aufbau für das Innere des Reaktionsgefäßes angewendet wird. Selbst wenn die Dispersionsgeschwindigkeit höher als 30 m/sek gemacht wird, tritt keine Änderung im Hinblick auf die Menge der Nebenprodukte ein. Daher ist es ausreichend, die Dispersionsgeschwindigkeit des Amins auf 10 m/sek oder höher zu halten. Eine geeignete Dispersionsgeschwindigkeit des Amins kann entsprechend den gewählten Reaktionsfaktoren wie der Zuführungsmenge der aminhaltigen Lösung, dem Durchmesser des Dispersionsrohrs und der Verweilzeit der Reaktionsflüssigkeit ausgewählt werden. Wenn TDA oder MDA verwendet wird, kann das Amin vorzugsweise mit einer Durchflußrate von etwa 20 m/sek in ein Reaktionsgefäß eingeführt und dispergiert werden, in dem die Reaktionsflüssigkeit mit einer geeigneten Geschwindigkeit gerührt wird, die unter Berücksichtigung der Kapazität des Reaktionsgefäßes und seines Aufbaues, z.B. auf etwa 350 Umdrehungen pro Minute, bestimmt wird.

Bei dem Verfahren gemäß der zweiten Ausführungsform der Erfindung kann die Reaktion der zweiten Stufe durch Rühren der Reaktionsbestandteile in einem Reaktionsgefäß oder durch Zirkulieren lassen der Reaktionsbestandteile in ein Reaktionsgefäß und Rühren darin durchgeführt werden. Das Erfordernis des Rührens ist nicht so kritisch wie in der ersten Stufe. Es ist ausreichend, die Reaktionsflüssigkeiten nur durch eine Pumpe umlaufen zu lassen. Die Reaktionstemperatur in der zweiten Stufe reicht von 120 bis 160°C, während der Druck ein Manometer- oder Überdruck von 10 kg/cm<sup>2</sup> (etwa 10 bar) oder niedriger ist. Der Druck beeinflusst die



- 21 - 25 -

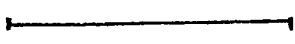
Ausbeute des Isocyanats nicht so stark wie der in der ersten Stufe.

Zieht man die Tatsache in Erwägung, daß die Abgase der ersten und der zweiten Stufe zusammengeführt oder miteinander kombiniert werden und überschüssiges Phosgen rückgewonnen und zurückgeführt wird, so kann der Druck in der zweiten Stufe auf dem gleichen Niveau wie der Druck in der ersten Stufe gehalten werden oder er kann etwas niedriger als der letztere Druck sein. Der Druck der zweiten Stufe kann aufgebaut werden, indem frisches Phosgen eingebracht wird, oder er kann ausreichend gehalten werden, indem das in der Reaktionsflüssigkeit gelöste Phosgen von der ersten Stufe in die zweite Stufe eingeführt wird.

Obgleich die Phosgenierung von nicht umgesetztem Aminhydrochlorid und die Zersetzung des Carbamylchlorids in der zweiten Stufe stattfindet, ist die Hauptreaktion der zweiten Stufe die Zersetzungsreaktion des Carbamylchlorids, wobei bei dieser Zersetzungsreaktion Chlorwasserstoff erzeugt wird. Bei dem Verfahren gemäß der zweiten Ausführungsform der Erfindung wird es bevorzugt, ein Rührverfahren anzuwenden, bei dem von dem so erzeugten Chlorwasserstoffgas Gebrauch gemacht wird, mit anderen Worten, bei dem eine Rückführungsleitung vorgesehen wird, die wenigstens eine Heizeinrichtung und wenigstens eine Gas-Flüssigkeits-Trennanlage umfaßt und bewirkt, daß die Reaktionsflüssigkeit durch sich selbst umläuft. Die Reaktionsflüssigkeit kann durch ihre eigene Rückführung oder ihr Umlaufen gerührt werden, ohne daß die Notwendigkeit für irgendeine getrennte Energiequelle wie eine Pumpe entsteht, wenn die Reaktionsflüssigkeit, die von Chlorwasserstoffgas, das durch die Zersetzung von Carbamylchlorid erzeugt wird, und Phosgen, das aufgrund einer Temperaturdifferenz freigesetzt wird,

begleitet wird, durch die Heizeinrichtung aufsteigt und durch sich selbst zwischen der Heizeinrichtung und der Gas-Flüssigkeits-Trenneinrichtung umlaufen gelassen wird.

In der zweiten Ausführungsform ist die Verweilzeit jeweils in der ersten und in der zweiten Stufe bis zu einem beträchtlichen Ausmaß von der dort jeweils herrschenden Temperatur abhängig. In der ersten Stufe ist eine Verweilzeit von 30 bis 120 Minuten für einen Temperaturbereich von 60 bis 100°C ausreichend. Es ist unnötig, die Reaktion in der ersten Stufe zur Vollendung zu bringen. Die zweite Stufe erfordert eine ausreichende Verweilzeit, um das Zwischenprodukt, d.h. das Aminhydrochlorid, das in der ersten Stufe gebildet worden ist, vollständig in das Isocyanat umzuwandeln. Die zweite Stufe wird im allgemeinen bei einer Temperatur im Bereich von 120 bis 160°C über etwa 10 bis 120 Minuten durchgeführt. Wenn es notwendig ist, kann frisches Phosgen in die zweite Stufe eingebracht werden.

Bei der oben beschriebenen zweiten Ausführungsform kann die Bildung von Nebenprodukten unterdrückt werden und das Isocyanat mit einer hohen Ausbeute erhalten werden, indem ein tankförmiges Reaktionsgefäß verwendet wird, die Dispersionsgeschwindigkeit des Ausgangsamins, das in das Reaktionsgefäß eingebracht wird, erhöht wird und die Mengen des organischen Carbamylchlorids und des organischen Isocyanats, die hergestellt werden sollen, ähnlich wie bei dem oben beschriebenen Verfahren, bei dem eine Leitungsschleife verwendet wird, gesteuert werden. Weiterhin können bei dem Verfahren gemäß der zweiten Ausführungsform der Erfindung die Nachteile vermieden werden, die bei dem beschriebenen Verfahren, bei dem eine Leitungsschleife verwendet wird, auftreten,  nämlich das Materialien, die in der Leitungsschleife verwendet sind

03.04.82

- 23 - 27

bzw. aus der die Leitungsschleife aufgebaut ist, der Korrosion unterliegen und einschneidende Kosten für das Umpumpen der Reaktionsflüssigkeit erforderlich sind.

Bei den vorstehend beschriebenen zwei Verfahren können die Reaktionssysteme für die jeweiligen zweiten Stufen ausgetauscht werden. Mit anderen Worten, die Erfindung kann praktisch verwertet werden, indem das erste Reaktionssystem des Verfahrens gemäß der ersten Ausführungsform und das zweite Reaktionssystem des Verfahrens gemäß der zweiten Ausführungsform miteinander kombiniert werden. Alternativ dazu ist es auch möglich für die praktische Durchführung der Erfindung, das erste Reaktionssystem des Verfahrens gemäß der zweiten Ausführungsform und das zweite Reaktionssystem des Verfahrens gemäß der ersten Ausführungsform zu kombinieren.

Weitere Ausführungsformen der Erfindung werden in den folgenden Beispielen näher erläutert, in denen sich alle Prozentangaben auf Gewichtsprozent beziehen, wenn es nicht anders angegeben ist.

#### Beispiel 1

Es wird auf Figur 3 Bezug genommen. Eine röhrenförmige Umlaufleitung, die dem ersten Reaktionssystem entspricht, wird aus einem Reaktionsrohr 1, das eine Aminzuführungs- und -dispersionsleitung 2 umfaßt, einer Phosgenzuführungsleitung 3 und einer (nicht dargestellt) Zuführungsleitung für frisches Lösungsmittel, einer Gastrennanlage 5 und einer Pumpe 4 für das Umpumpen der Reaktionsmischung unter einem erhöhten Druck durch die Umlaufleitung gebildet. Das zweite Reaktionssystem, in dem die Zersetzung

des Carbamylchlorids und die Phosgenierung des Aminhydrochlorids gleichzeitig stattfindet, wird aus einem tankförmigen Reaktionsgefäß 7 und einer röhrenförmigen Leitung 11 gebildet, die dem ersten Reaktionssystem ähnlich ist und so ausgelegt ist, daß eine Reaktionsmischung in dem Reaktionsgefäß 7 gerührt werden kann. In einem oberen Teil der Gastrennanlage 5 ist eine Abgasleitung vorgesehen, die durch einen Kondensator 13 und ein Kondensatreservoir 14 führt, um so das abgezogene Gas zu kühlen und das entstehende Kondensat in die Umlaufleitung zurückzuführen und um kontinuierlich durch ein Druckregelventil 9 ein Abgas abzusaugen, das im wesentlichen aus HCl besteht. In ähnlicher Weise sind am oberen Teil des Reaktionsgefäßes 7 des zweiten Reaktionssystems, durch welchen Teil der Reaktionsauslauf von dem ersten Reaktionssystem kontinuierlich durch die Umlaufleitung in das zweite Reaktionssystem eingebracht wird, eine Abgasleitung mit einem Kondensator 15, ein Kondensatreservoir 16 und ein Druckregelventil 9' vorgesehen.

Die röhrenförmige Umlaufleitung 1 des ersten in Figur 3 dargestellten Reaktionssystems war aus einem Reaktionsrohr hergestellt, das wiederum aus rostfreiem Stahl hergestellt war und einen inneren Durchmesser von 1 Zoll (2,54 cm) besaß. Eine Dichlorbenzollösung, die Phosgen und eine Mischung von TDA-Isomeren enthielt, wurde kontinuierlich in die Leitung 1 eingeführt. In die Umlaufleitung des ersten Reaktionssystems wurde Phosgen durch die Leitung 3 mit einer Durchflußrate von 24,3 kg/h (0,246 Mol pro Stunde) unter Erhitzen durch eine Druckpumpe für flüssiges Phosgen eingeführt. Gleichzeitig wurde eine o-Dichlorbenzollösung, in der die Konzentration von TDA auf 17% eingestellt worden war, in die Umlaufleitung durch die Leitung 2 mit einer Durchflußrate von 44 kg/h (0,061 Mol in Werten von Amin pro Stunde) mittels einer Druckpumpe

000000

- 25 - 29 -

eingeführt und dispergiert. Der Druck in dem ersten Reaktionssystem wurde auf  $5,0 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$  ( $5,0 \text{ kg/cm}^2$  (etwa 5 bar) Überdruck) durch das Druckregelventil 9 in der Abgasleitung gehalten. In der Zwischenzeit wurde eine o-Dichlorbenzolsuspension, die etwa 5% des Carbamylchlorids und etwa 5% TDI und einen Überschuß an Phosgen enthielt, mit einer Durchflußrate von  $8200 \text{ kg/h}$  durch die Leitung zurückgeführt, die auf  $80^\circ\text{C}$  gehalten wurde.

Sobald die Aminlösung von der Dispersionsöffnung in die Leitung eingeführt worden war, wurde sie sofort dispergiert und mit der o-Dichlorbenzolsuspension gemischt, um eine Reaktion mit Phosgen einzugehen. Die entstandene Reaktionsmischung wurde dann in die Gas-Flüssigkeits-Trennanlage 5 (Kapazität: 150 Liter) eingeführt, die auf  $80^\circ\text{C}$  gehalten wurde, wo der als Nebenprodukt anfallende Chlorwasserstoff von der Trennanlage oder dem Separator abgepumpt wurde, und das begleitende Lösungsmittel und Phosgen wurden durch den Kondensator 13 kondensiert und durch das Kondensatreservoir 14 und eine Leitung 8 in die Umlaufschleife des Reaktionssystems zurückgeführt.

Ein Teil der Reaktionsflüssigkeit wurde kontinuierlich dem Reaktionsgefäß 7 des zweiten Reaktionssystems durch eine Verbindungsleitung 6 zugeführt. Die verbliebene Reaktionsflüssigkeit wurde mit einer Pumpe zu der Leitung des ersten Reaktionssystems zurückgeführt, wo frisches o-Dichlorbenzol mit einer Durchflußrate von  $59,8 \text{ kg/h}$  so zugeführt wurde, daß die Reaktionsflüssigkeit in der Umlaufleitung des ersten Reaktionssystems auf der oben beschriebenen Konzentration gehalten wurde.

Die gesamte Umlaufmenge (die Menge der Reaktionsflüssigkeit, die beibehalten wurde) in der Schleife des ersten Reaktionssystems betrug etwa 140 kg und die Verweilzeit betrug etwa 1,4 Stunden. Die durch die Leitung 6 aus dem ersten Reaktionssystem abgezogene Reaktionsflüssigkeit wurde in die Umlaufleitung des zweiten Reaktionssystems abgegeben, die auf 150°C gehalten wurde. Phosgen wurde in das Reaktionsgefäß 7 (Kapazität: 130 Liter) des zweiten Reaktionssystems mit einer Durchflußrate von 6 kg/h (0,061 Mol pro Stunde) durch eine Leitung 10 eingeführt. Die Reaktion wurde unter kontinuierlich durchgeführtem Rühren in dem Reaktionsgefäß 7 durchgeführt, indem die Reaktionsflüssigkeit durch eine Pumpe durch die Umlaufleitung 11 zirkulieren gelassen wurde, wobei diese Leitung 11 aus einem Rohr hergestellt war, dessen innerer Durchmesser 3/4 Zoll (1,9 cm) betrug. Während dieser Zeit wurden das Reaktionsgefäß 7 und die Umlaufleitung 11 auf 5,0 kg/cm<sup>2</sup>G (5,0 kg/cm<sup>2</sup> oder etwa 5 bar Überdruck) durch das Vorsehen des Druckregelventils 9' in der Abgasleitung gehalten. Ähnlich wie bei dem ersten Reaktionssystem wurde als Nebenprodukt anfallender Chlorwasserstoff an dem Gas-Flüssigkeits-Trennteil des Reaktionsgefäßes 7 des zweiten Reaktionssystems entfernt und begleitendes Lösungsmittel und Phosgen wurden dann in dem Kondensator 15 kondensiert und zu dem zweiten Reaktionssystem zurückgeführt.

Die gesamte vorhandene Menge in dem zweiten Reaktionssystem betrug etwa 150 kg und die Verweilzeit betrug etwa 1,5 Stunden. Ein Teil der Reaktionsflüssigkeit des zweiten Reaktionssystems wurde abgezogen und, nachdem sein Druck an einem Druckreguliertventil 9" reduziert worden war, in einen Schnellheiztank 12 eingeleitet und dann der Entgasung in einem Entgasungsturm unterworfen. Die so erhaltene Isocyanat enthaltende Lösung wurde der Destillationsanalyse nach einem allgemein üblichen Verfahren unterworfen. Die

03.04.82

- 31 -

- 27 -

Destillationsanalyse zeigte, daß sie 10,5% TDI und 0,5% nicht flüchtigen Rückstand enthielt.

#### Vergleichsbeispiel 1

Das Verfahren aus Beispiel 1 wurde unter Verwendung der gleichen Vorrichtung, die in Beispiel 1 verwendet wurde, mit der Ausnahme wiederholt, daß 140°C und 0,8 kg/cm<sup>2</sup>G (0,8 kg/cm<sup>2</sup> oder etwa 0,8 bar Überdruck) für das erste Reaktionssystem und 0,8 kg/cm<sup>2</sup>G (0,8 kg/cm<sup>2</sup> oder etwa 0,8 bar Überdruck) für das zweite Reaktionssystem gewählt wurden. Die entstandene Isocyanat enthaltende Lösung enthielt 9,8% TDI und 1,1% nicht flüchtigen Rückstand. Somit war ein größerer Rückstand im Vergleich zu dem experimentellen Ergebnis, das in Beispiel 1 erhalten worden war, enthalten.

#### Beispiel 2

Unter Verwendung der gleichen Vorrichtung, die in Beispiel 1 verwendet worden war, wurde ein Experiment in fast der gleichen Weise wie in Beispiel 1 unter den folgenden Bedingungen durchgeführt:

##### Erstes Reaktionssystem

Durchflußrate von TDA (25% Lösung in o-Dichlorbenzol)	44 kg/h
Durchflußrate von Phosgen	40,1 kg/h
Durchflußrate von o-Dichlorbenzol	14,1 kg/h
Temperatur	80°C
Druck in der Umlaufschleife	5,0 kg/cm <sup>2</sup> G (5,0 kg/cm <sup>2</sup> oder etwa 5,0 bar Überdruck).



Eine Destillationsanalyse der so erhaltenen Isocyanat enthaltenden Lösung ergab, daß sie 24,8% TDI und 1,3% nicht flüchtigen Rückstand enthielt.

Weiterhin wurde nach dem beschriebenen Verfahren mit der Ausnahme vorgegangen, daß die Zuführung von Phosgen auf 49,1 kg/h geändert wurde und der Druck in der Umlaufschleife auf 10,0 kg/cm<sup>2</sup>G (10,0 kg/cm<sup>2</sup> oder etwa 10,0 bar Überdruck) erhöht wurde. Nach dem Durchführen der Destillationsanalyse der entstandenen Isocyanat enthaltenden Lösung wurde gefunden, daß sie 24,5% TDI und 1,2% nicht flüchtigen Rückstand enthielt. Somit war der Gehalt an nicht flüchtigem Rückstand fast gleich demjenigen in der Isocyanat enthaltenden Lösung, die durch Einstellen des Druckes auf 5,0 kg/cm<sup>2</sup>G (5,0 kg/cm<sup>2</sup> oder etwa 5,0 bar Überdruck) in Beispiel 2 erhalten worden war.

#### Vergleichsbeispiel 2

Das Verfahren von Beispiel 2 wurde unter Verwendung der gleichen Vorrichtung, die in Beispiel 1 verwendet worden war, mit der Ausnahme wiederholt, daß 140°C und 0,8 kg/cm<sup>2</sup>G (0,8 kg/cm<sup>2</sup> oder etwa 0,8 bar Überdruck) für das erste Reaktionssystem und 0,8 kg/cm<sup>2</sup>G (0,8 kg/cm<sup>2</sup> oder etwa 0,8 bar Überdruck) für das zweite Reaktionssystem angewendet wurden. Eine Destillationsanalyse der entstandenen Isocyanat enthaltenden Lösung zeigte, daß sie 23,0% TDI und 3,2% nicht flüchtigen Rückstand enthielt. Somit war der Gehalt an nicht flüchtigem Rückstand im Vergleich zu den Testergebnissen, die in Beispiel 2 erhalten worden waren, erhöht.

#### Vergleichsbeispiel 3

Das Verfahren von Beispiel 2 wurde unter Verwendung der

00 04 52

- 33 -  
- 29 -

gleichen Vorrichtung, die in Beispiel 1 verwendet worden war, mit der Ausnahme wiederholt, daß die Temperatur des ersten Reaktionssystems auf 120°C eingestellt wurde. Nachdem die entstandene Isocyanat enthaltende Lösung der Destillationsanalyse unterworfen worden war, wurde gefunden, daß die Isocyanat enthaltende Lösung 24,0% TDI und 2,1% nicht flüchtigen Rückstand enthielt. Im Vergleich zu den Ergebnissen, die in Beispiel 2 erhalten wurden, war ein größerer Rückstand enthalten.

### Beispiel 3

Die Herstellung von Roh-MDI wurde unter Nacharbeitung des Verfahrens von Beispiel 1 durchgeführt, wobei die gleiche Vorrichtung, die in Beispiel 1 verwendet worden war, benutzt wurde, mit der Ausnahme, daß Roh-MDA, das 15,9% NH<sub>2</sub> enthielt, als Ausgangsmaterial anstelle von TDA verwendet wurde.

Die entstandene Reaktionsflüssigkeit wurde der Destillation so unterworfen, daß bewirkt wurde, daß o-Dichlorbenzol abdampfte. Eine Destillationsanalyse des entstandenen Bodensatzes zeigte, daß das entstandene Roh-MDI mit einer hellbraunen Farbe 32,5% NCO und 0,02% hydrolysierbares Chlor enthielt und eine Viskosität von 40 cps (0,04 Pa·s) bei 25°C besaß.

### Beispiel 4

Es wird auf Figur 4 Bezug genommen, in der das erste tankförmige Reaktionssystem aus einem 50 Liter-, druckbeständigen Reaktionsgefäß 25, das mit einem Mantel ausgestattet war und ein Rührwerk 21 mit Rührpropellern besaß, einer Aminzuführungs- und -dispersionsleitung 22, einer Phosgenzuführungsleitung 23 und einer Zuführungsleitung 24 für frisches Lösungsmittel gebildet war.

Das zweite Reaktionssystem, in dem die Zersetzung des Carbamylchlorids und die Phosgenierung des Aminhydrochlorids gleichzeitig stattfanden, wurde aus einer Umlaufschleife mit einem extern beheizten Rohr 27 und einer Gas-Flüssigkeits-Trennanlage 28 gebildet.

Abgasleitungen 30 und 31 des ersten und des zweiten Reaktionssystems wurden zu einer einzigen Abgasleitung zusammengeführt. Auf diese Weise wurden Gase aus den Leitungen 30 und 31 in einem Kondensator 34 abgekühlt, und das entstandene Kondensat wurde durch ein Kondensatreservoir 35 zu dem ersten und dem zweiten Reaktionssystem zurückgeführt. Nicht kondensiertes Abgas, das im wesentlichen aus Chlorwasserstoff bestand, wurde kontinuierlich durch ein Druckregelventil 29 nach außen aus dem System abgezogen.

Das Reaktionsgefäß des ersten Reaktionssystems, das in Figur 4 dargestellt ist, ist ein druckbeständiges Reaktionsgefäß 25, das aus rostfreiem Stahl hergestellt war und einen inneren Durchmesser von 350 mm besaß, in dem eine Reaktionsflüssigkeit kontinuierlich mit 350 Umdrehungen pro Minute gerührt wurde. Eine o-Dichlorbenzollösung, die Phosgen und eine Mischung aus TDA-Isomeren enthielt, wurde kontinuierlich in das druckbeständige Reaktionsgefäß 25 eingebracht. Phosgen wurde durch die Leitung 23 mit einer Durchflußrate von 40,1 kg/h (0,4054 kmol pro Stunde) durch eine Druckpumpe für flüssiges Phosgen zugeführt. Andererseits wurde eine o-Dichlorbenzollösung, in der die Konzentration von TDA auf 25% eingestellt worden war, mit einer Durchflußrate von 44 kg/h (0,0902 kmol in Werten von Amin pro Stunde) durch eine Druckpumpe zugeführt. Hierbei wurde die Ausspritzgeschwindigkeit der TDA-Lösung in das Reaktionsgefäß auf 20 m/sek am Auslaß des Dispersionsrohres gehalten.

03.04.88

-35-

- 34 -

Die Abgasleitungen des ersten und des zweiten Reaktionssystems wurden zu einer einzigen Abgasleitung kombiniert. Ihr Druck wurde auf  $5,0 \text{ kg/cm}^2 \text{G}$  ( $5,0 \text{ kg/cm}^2$  oder etwa  $5,0 \text{ bar}$  Überdruck) durch das Druckregelventil gehalten. Die oben angegebene aminhaltige Lösung wurde sofort dispergiert und gemischt, sobald sie durch die Dispersionsöffnung eingeführt worden war, und das Amin ging eine Reaktion mit Phosgen ein. Nach Halten der Reaktionsmischung auf  $80^\circ\text{C}$  in dem Reaktionsgefäß wurde eine o-Dichlorbenzolsuspension erhalten, die etwa 10% TDI und etwa 10% Carbamylchlorid enthielt.

Als Nebenprodukt angefallener Chlorwasserstoff wurde durch die Leitung 30 abgesaugt, und begleitendes Lösungsmittel und Phosgen wurden in dem Kondensator 34 kondensiert und dann zu dem ersten Reaktionssystem durch das Kondensatreservoir 35 und die Leitung 32 zurückgeführt.

Die insgesamt in dem Reaktionsgefäß des ersten Reaktionssystems gehaltene Menge betrug etwa  $49,5 \text{ kg}$ , und die Verweilzeit darin betrug  $0,6 \text{ Stunden}$ . Ein Teil der Reaktionsflüssigkeit wurde als Überschuss durch ein Überflußrohr 26 abgelassen und dem unteren Teil des extern geheizten Rohres 27 des Reaktors des zweiten Reaktionssystems zugeführt. Das zweite Reaktionssystem war eine Umlaufschleife, die ein Heizrohr mit einer Kapazität von  $6 \text{ Litern}$  umfaßte und extern mit einem Heizmantel und mit einer tankförmigen Gas-Flüssigkeits-Trennanlage 28 mit einer Kapazität von  $100 \text{ Litern}$  ausgestattet war. Sobald die Reaktionsflüssigkeit von dem ersten Reaktionssystem in das Heizrohr 27 eintrat, wurde Chlorwasserstoffgas aufgrund der Zersetzung des Carbamylchlorids erzeugt und gleichzeitig wurde Phosgen aufgrund einer Differenz seiner Löslichkeit in der Reaktionsflüssigkeit zwischen dem ersten Reaktionssystem und dem zweiten Reaktionssystem verdampft. Demzufolge trat

eine Strömung dieser Gase in Richtung auf den oberen Teil des Heizrohres 27 auf, wodurch bewirkt wurde, daß die Reaktionsflüssigkeit sich selbst in dem zweiten Reaktionssystem in Umlauf brachte. In der Zwischenzeit wurde das Gas, das in der Phosgenierungsreaktion erzeugt worden war, in der Gas-Flüssigkeits-Trennanlage 28 abgetrennt und als ein Abgas durch die Leitung 31 abgesaugt.

Die in dem zweiten Reaktionssystem gehaltene Menge betrug etwa 81 kg und ihre Verweilzeit war 1 Stunde. Ein Teil der Reaktionsflüssigkeit wurde aufgrund einer Druckdifferenz aus dem zweiten Reaktionssystem abgezogen und, nachdem ihr Druck durch das Druckregelventil 29' reduziert worden war, wurde sie in einen Schnellerhitzungstank 33 eingeführt und dann in einer Entgasungskolonne entgast. Eine Destillationsanalyse der so erhaltenen Isocyanat enthaltenden Lösung durch ein übliches Verfahren zeigte, daß sie 19,8 % TDI und 1,1% nicht flüchtigen Rückstand enthielt.

#### Vergleichsbeispiel 4

Das Verfahren von Beispiel 4 wurde unter Verwendung der gleichen Vorrichtung, die in Beispiel 4 verwendet worden war, mit der Ausnahme wiederholt, daß in dem ersten Reaktionssystem die zugeführte TDA-Lösung in das Reaktionsgefäß mit 7 m/sec eingeblasen wurde. Es wurde durch Destillationsanalyse gefunden, daß die so erhaltene Isocyanat enthaltende Lösung 19,2% TDI und 1,7% nicht flüchtigen Rückstand enthielt.

#### Vergleichsbeispiel 5

Das Verfahren von Beispiel 4 wurde unter Verwendung der gleichen Vorrichtung, die in Beispiel 4 verwendet worden

00.04.80

- 37 -  
- 33 -

war, mit der Ausnahme wiederholt, daß die Temperatur, der Druck und die Einblasgeschwindigkeit der zugeführten TDA-Lösung in das Reaktionsgefäß in dem Reaktionssystem entsprechend auf  $140^{\circ}\text{C}$ ,  $0,8 \text{ kg/cm}^2\text{G}$  ( $0,8 \text{ kg/cm}^2$  oder etwa  $0,8 \text{ bar}$  Überdruck) und  $20 \text{ m/sek}$  eingestellt wurden und der Druck in dem zweiten Reaktionssystem auf  $0,8 \text{ kg/cm}^2\text{G}$  ( $0,8 \text{ kg/cm}^2$  oder etwa  $0,8 \text{ bar}$  Überdruck) eingestellt wurde. Nachdem die so erhaltene Isocyanat enthaltende Lösung der Destillationsanalyse unterworfen worden war, wurde gefunden, daß sie  $19,0\%$  TDI und  $2,0\%$  nicht flüchtigen Rückstand enthielt.

#### Beispiel 5

Roh-MDI wurde unter Nacharbeitung des Verfahrens aus Beispiel 4 in der gleichen Vorrichtung, die in Beispiel 4 verwendet worden war, mit der Ausnahme hergestellt, daß Roh-MDA, das  $15,9\%$   $\text{NH}_2$ -Gruppe als Ausgangsmaterial anstelle von TDA gewählt wurde.

Die Reaktionsflüssigkeit wurde der Destillation unterworfen, wodurch bewirkt wurde, daß o-Dichlorbenzol abdampfte. Eine Analyse des Bodensatzes zeigte, daß das entstandene Roh-MDI  $32,4\%$  NCO und  $0,02\%$  hydrolysierbares Chlor enthielt und eine Viskosität von  $40 \text{ cps}$  ( $0,04 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ) bei  $25^{\circ}\text{C}$  besaß.

3212510

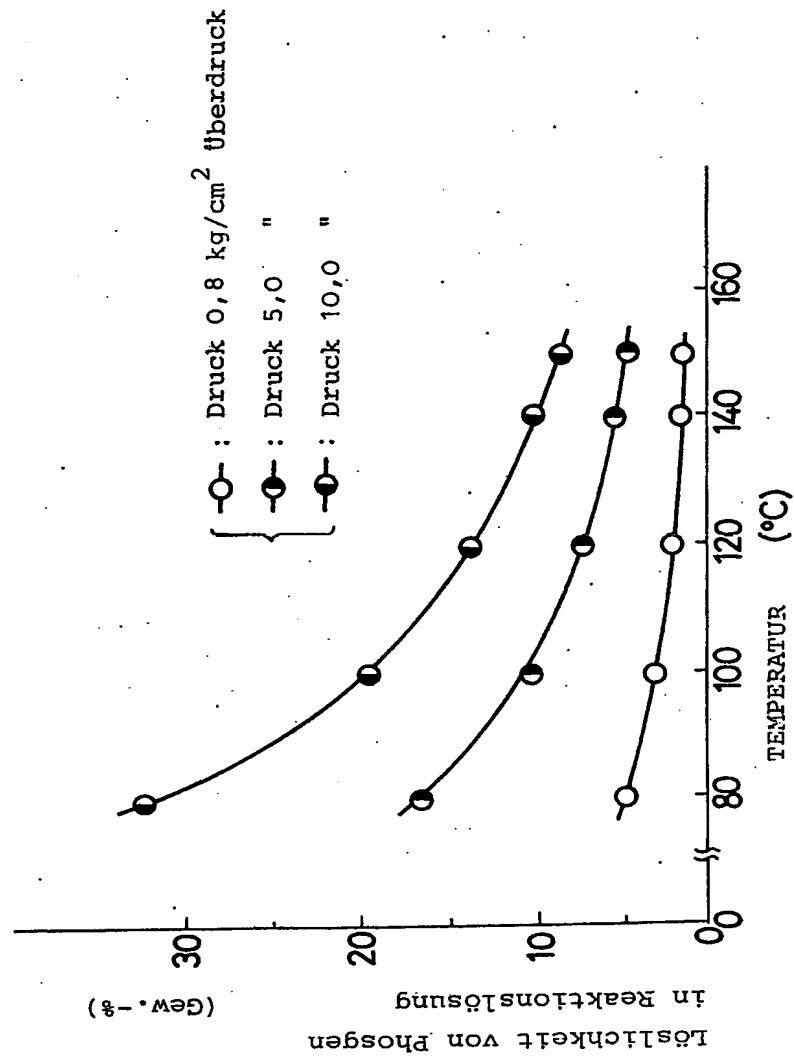
03.04.82

Nummer:  
Int. Cl.<sup>3</sup>:  
Anmeldetag:  
Offenlegungstag:

3212510  
C07C 119/048  
3. April 1982  
11. November 1982

-41-

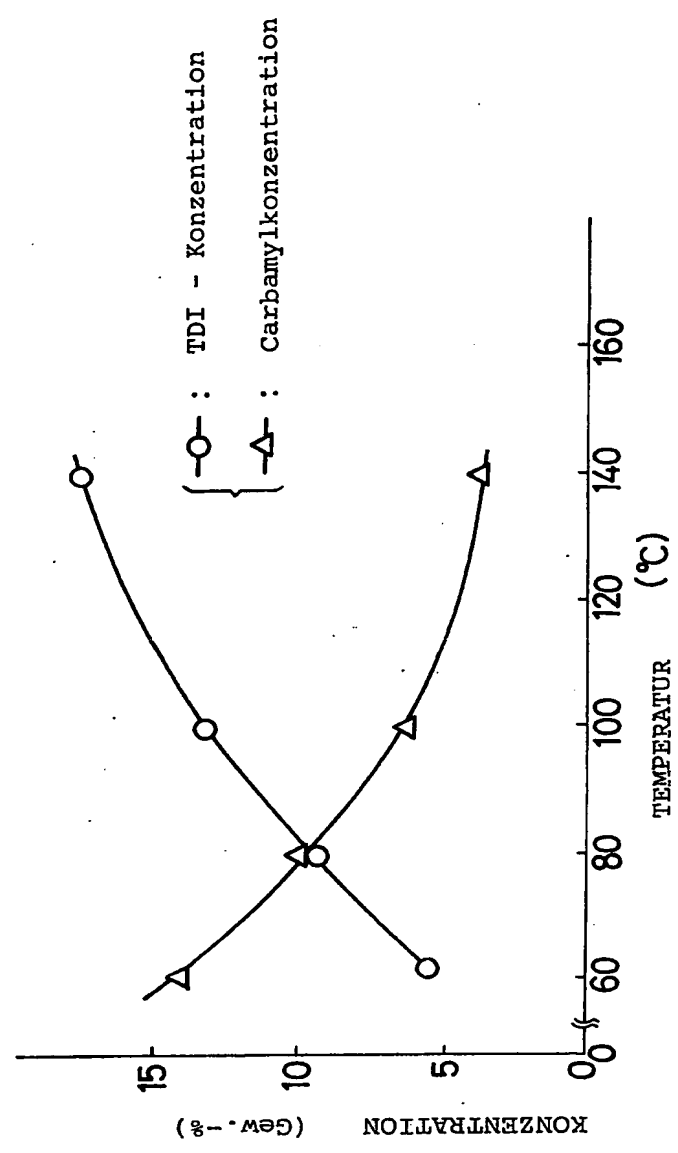
FIG.1



03.04.80

38

FIG. 2



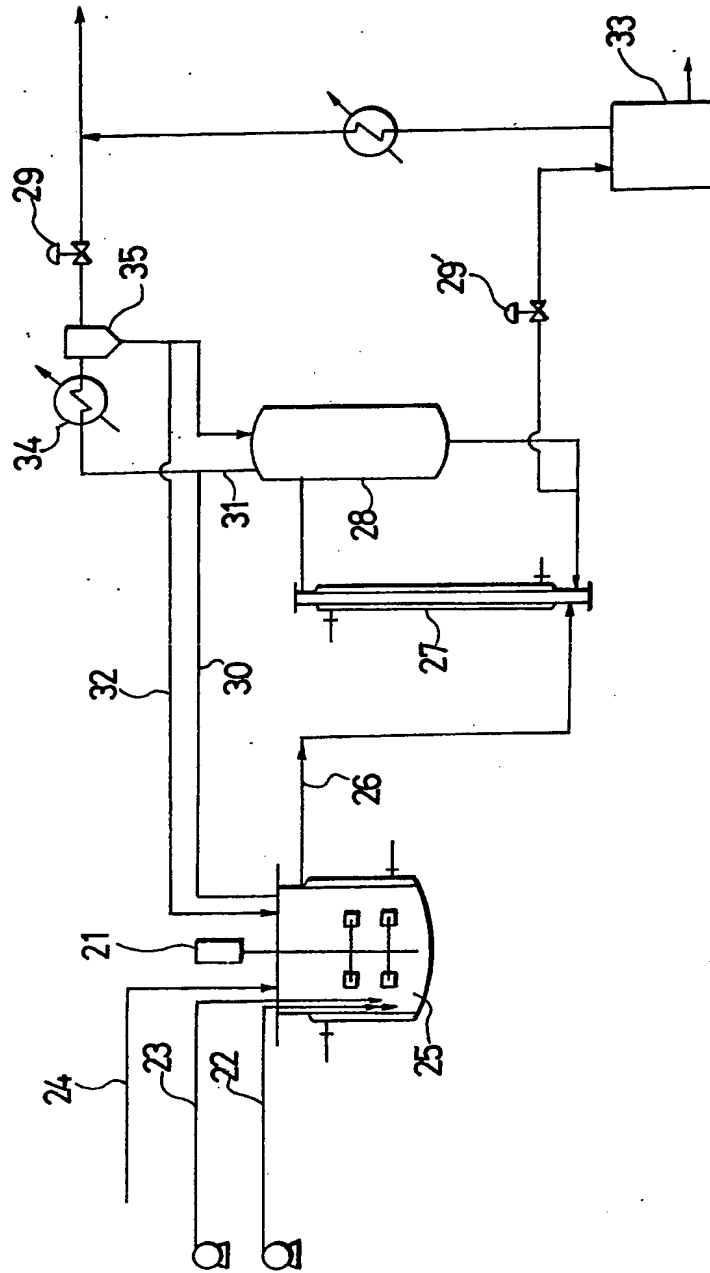




03.04.82

- 42 -

FIG. 4



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**